

**METALLIC MEMBER COATED WITH HARD CARBON FILM**

Patent Number: JP62116767  
Publication date: 1987-05-28  
Inventor(s): YOSHINO NOBUYUKI; others: 02  
Applicant(s): CITIZEN WATCH CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP62116767  
Application Number: JP19850256426 19851115  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23C16/26 ; C23C16/50  
EC Classification:  
Equivalents: JP1940883C, JP6060404B

**Abstract**

**PURPOSE:** To form stable hardened films on various metallic members by providing an intermediate layer consisting of two layers of Cr or Ti and Si or Ge between a hard carbon film and metallic member.

**CONSTITUTION:** The intermediate layer 14 of the lower layer 11 consisting of a Cr or Ti layer and the upper layer 12 consisting of an Si or Ge layer is formed on the various metallic members 10. The hard carbon film 13 is formed via such intermediate layer 14. The above-mentioned lower layer 11 has about  $\geq 0.05\mu\text{m}$  film thickness and adheres well to a metallic substrate 10. The upper layer 12 is about  $\geq 0.1\mu\text{m}$  and improves the adhesiveness between the lower layer 11 and the hard film 13. The intermediate layer 14 is preferably formed by an ion plating method, vapor growth method, etc. The hard carbon film 13 is preferably formed by a plasma polymn. method. The metallic member formed with the hard film having safety and reliability is provided by the above- mentioned method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-60404

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 8 月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
16/22		7325-4K		

発明の数 1 (全 3 頁)

(21)出願番号	特願昭60-256426	(71)出願人	999999999 シチズン時計株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
(22)出願日	昭和60年(1985)11月15日	(72)発明者	吉野 信幸 埼玉県所沢市大字下富字武野840 シチズン時計株式会社技術研究所内
(65)公開番号	特開昭62-116767	(72)発明者	福島 信人 埼玉県所沢市大字下富字武野840 シチズン時計株式会社技術研究所内
(43)公開日	昭和62年(1987) 5 月28日	(72)発明者	南谷 孝典 埼玉県所沢市大字下富字武野840 シチズン時計株式会社技術研究所内
		審査官	木梨 貞男

(54)【発明の名称】 カーボン硬質膜を被覆した金属部材

1-

【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭化水素を含有するガス雰囲気中におけるプラズマ重合処理によりカーボン硬質膜を被覆した金属部材において、クロムまたはチタンを主体とする下層と、シリコンまたはゲルマニウムを主体とする上層とからなる中間層を前記金属部材と前記カーボン硬質膜との間に介在させたことを特徴とするカーボン硬質膜を被覆した金属部材。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、炭化水素を含有するガス雰囲気中におけるプラズマ重合処理により、カーボン硬質膜を被覆した金属部材に関するものである。

【発明の背景】

従来、プラズマ重合法により、低圧下でメタンなどの炭

2

化水素ガスからカーボン 硬質膜を作製する技術が検討されている。これらの膜は高度に架橋していることからピンホールフリーであり、通常の溶媒に不溶であるという特徴を有している。

また、非常に高硬度であり、電気抵抗が大きく、i-カーボンあるいは構造の一部にダイヤモンド構造を含むことから、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれている。(文献、H. Vora and T. J. Moravec, J. Appl. Phys., 52, 6151(1981)など)。

10 これらのカーボン硬質膜が注目されている主な理由は、膜が極めて硬いという以外に絶縁物でありながら、熱伝導度が非常に大きく、化学的に大きな耐食性を有している点である。

したがって、このような硬質膜が種々の物質や材料に自由にコーティングできるようになれば、計り知れない用

途が開けてくるものと考えらるる。

#### 〔従来技術と問題点〕

しかしながら、プラズマ重合法によって形成されるカーボン硬質膜は、下地基板の種類によって剥離がおこり寿命が短い、あるいは膜形成が不可能であるなどの問題があった。すなわち、ガラス、シリコンウェハー基板にはカーボン硬質膜の形成は可能であるが、特に応用範囲の広いステンレス板をはじめとする各種金属部材への形成は剥離したり、また、粉末状の生成物が堆積するのみで膜形成が不可能であるなどカーボン硬質膜を形成できる材料は限定されていた。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は、ステンレス板をはじめとする各種金属部材へのカーボン硬質膜のコーティングを可能にし、安定性及び信頼性のある硬質膜を形成した金属部材を提供するものである。

#### 〔発明の構成〕

本発明は、ステンレス板をはじめとする各種金属部材上へプラズマ重合法によって形成されるカーボン硬質膜を密着性良く強固に形成する手段として、カーボン硬質膜と金属部材との間に両者の密着性を著しく改善する2層から成る中間層を設置した積層構造にすることによってカーボン硬質膜のコーティングを可能にするものである。

本発明において、カーボン硬質膜が強固な密着性を保ちつつ形成可能な薄膜層を種々の金属薄膜、酸化物薄膜、半導体薄膜等について検討した結果、第IV族元素であるシリコン(Si)あるいはゲルマニウム(Ge)の薄膜層上に非常に密着性良く安定性、再現性に優れて形成されることが明らかとなった。この時の基板はガラスである。

しかしながら、以上の得られた知見を利用してSiあるいはGe層をステンレスをはじめとする各種金属部材上に種々の薄膜形成技術を利用して形成し、さらにその上にカーボン硬質膜を形成するとSi層あるいはGe層はステンレス板をはじめとする各種金属部材との界面における密着性に劣るため、剥離する現象がたびたび生じ、極めて安定性、信頼性に乏しい。そこで、さらにSi層あるいはGe層と金属部材間にクロム(Cr)あるいはチタン(Ti)から成るコンタクトメタル層を形成することを提案した。CrあるいはTi層はステンレスをはじめとする各種金属部材とSiあるいはGe層間の密着性向上に大きく寄与し、SiあるいはGe層を強固に金属部材上に形成させることができる。それゆえ、以上のような2層から成る中間層を介在させることにより、各種金属部材へのカーボン硬質膜の形成が可能となった。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第2図はカーボン硬質膜を作製するプラズマ重合装置の一例である。高周波印加電極すなわちカソード電極1と

アノード電極2とを平行に配置した平行平板型の装置である。

ステンレン板をはじめとする金属部材をカソード電極1に設置する。ガス導入口3より炭化水素ガスあるいは炭化水素ガスと水素またはアルゴンとの混合ガスを導入し、圧力を0.1 Torrあるいはそれ以下に保持し、13.56 MHzの高周波電力を印加し、プラズマを発生させる。この時、高周波電力は数十ワットから数百ワットである。

以上の方法で合成される膜はX線回折およびRHEEDの分析結果からアモルファス構造であり、また、FT-IRスペクトルの結果から少量の水素を含有している。また、合成された膜は硬く、電気的には絶縁物であり、色調は1ミクロン未満では茶褐色、1ミクロン以上では黒色を呈している。

代表的な条件における膜堆積速度および硬度を表1に示す。

表 1

ガス種	CH <sub>4</sub>
ガス流量	30 cm <sup>3</sup> /min
圧力	0.1 Torr
高周波電力	100 ワット
堆積速度	0.12 μm/min
ビッカース硬度	1800 以上

第1図はステンレス板をはじめとする金属部材上に上記の方法で形成されるカーボン硬質膜を密着性良く形成させるための中間層14を設置した本発明の金属部材における積層構造の断面図である。すなわち、下層11にCrあるいはTi層、上層12にSiあるいはGe層を介在させた上にカーボン硬質13を形成させる。下層11は、膜厚0.05 μm以上に強固に金属基板と密着し、充分な効果を得ることができる。上層12のSiあるいはGe層は下層11とカーボン硬質膜13との密着性を改善するために介在させるものであり、膜厚0.1 μm以上で充分な効果を得ることができる。

下層11と上層12の形成には種々の薄膜形成技術を適用できる。すなわち、本発明では中間層14形成の手段として真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法あるいは気相成長法が利用される。特にイオンプレーティング法、気相成長法による中間層はステップカバレッジに優れ、幅数百 μm程度、深さ数mm程度のみぞ部や小孔の内部までまわりこみ良く形成が可能である。さらに前記したプラズマ重合法によるカーボン硬質膜形成も非常にまわりこみ良く成膜が可能であるため、さまざまな形状の凹凸の激しい面をもつ金属製品への硬質膜コートが可能となる利点がある。

なお、下層11と上層12の形成は、150℃以上の基板温度で真空状態を保ったまま連続して行うことが望ま

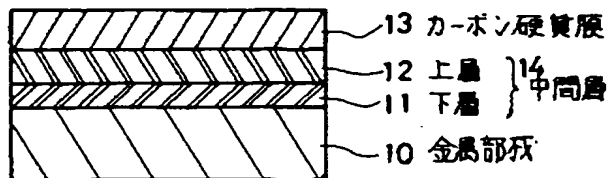
しい。

以上の方法によってカーボン硬質膜のステンレス板をはじめとする各種金属部材上への形成が可能となる。

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明によればステンレス板をはじめとする各種金属部材上へのプラズマ重合法によるカーボン硬質膜の形成を可能にする技術を提供するのみならず、各種機械、切削工具部品への硬質膜コーティング、電子部品の一般的保護膜あるいは放熱部材、装飾品等としての応用が可能となり、実用上、極めて有効なものと言える。

【第1図】



【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の実施例における2層からなる中間層を有するカーボン硬質膜コーティングの断面図。

第2図は、本発明におけるカーボン硬質膜を形成するための装置を示す側面図。

- 10……金属部材、
- 11……下層、
- 12……上層、
- 13……カーボン硬質膜、
- 14……中間層。

【第2図】

